

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-306476

(43)Date of publication of application : 11.12.1989

(51)Int.Cl. C09D 3/82
C09D 3/82
// C08K 3/22
C08L 83/02
C08L 83/04

(21)Application number : 63-136884 (71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1988 (72)Inventor : NISHIDA HIROYASU
YAMAMOTO YUKIKO

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition outstanding in adhesivity to substrates and resistance to scratch, hot water, light, acid, etc., of the coating film therefrom, for application on e.g., plastic products by incorporating silica fine granules in a partial condensate from each specific trialkoxy silane and tetra-alkoxysilane.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a partial condensate of organosilicon compound ($\text{RSiO}_3/2 + \text{SiO}_2$) produced from A1: 100 pts.wt. of a trialkoxysilane of the formula RSi(OR')_3 (R is C1-6 hydrocarbon; R' is C1-6 alkyl) and A2: 20-130 pts.wt. of a tetra-alkoxysilane of the formula $\text{Si(OR}_2)_4$ (R2 is C1-6 alkyl) with (B) 0.05-200 pts.wt. of silica fine granules and, if needed, (C) 0.02-15 pts.wt. of titania fine granules.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2000 Japanese Patent Office

⑥ 公開特許公報(A) 平1-306476

① Int.Cl.⁴

C 09 D 3/82

/ C 08 K 3/22

C 08 L 83/02
83/04

識別記号

PMQ
PMP

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J

④ 公開 平成1年(1989)12月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑧ 発明の名称 被覆用組成物

⑨ 特 願 昭63-136884

⑩ 出 願 昭63(1988)6月3日

① 発 明 者 西 田 広 泰 福岡県北九州市若松区大字蛸住987-27

② 発 明 者 山 本 雪 子 福岡県北九州市門司区長谷2丁目8-10

③ 出 願 人 旭化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

④ 代 理 人 弁理士 佐 田 守 雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a)一般式： $RS_i(OR^1)_4$ (R：炭素数1～6の炭化水素基、 R^1 ：炭素数1～6のアルキル基)のトリアルコキシシラン100重量部と、一般式： $S_i(OR^1)_4$ (R^1 ：炭素数1～6のアルキル基)のテトラアルコキシシラン20～130重量部とからなる有機ケイ素化合物の部分縮合物、

(b)トリアルコキシシランを $RS_iO_{3/2}$ として計算し、テトラアルコキシシランを S_iO_2 として計算した前記(a)の部分縮合物($RS_iO_{3/2} + S_iO_2$)100重量部に対し、0.05～200重量部のシリカ微粒子

を含有することを特徴とする被覆用組成物、

2. 前記(a)の部分縮合物及び(b)のシリカ微粒子に加え、さらに(c)チタニア微粒子を前記(a)の部分縮合物、 $RS_iO_{3/2} + S_iO_2$ 100

重量部に対し、0.02～15重量部含有することを特徴とする被覆用組成物、

3. (a)一般式： $RS_i(OR^1)_4$ (R：炭素数1～6の炭化水素基、 R^1 ：炭素数1～6のアルキル基)のトリアルコキシシラン100重量部と、一般式： $S_i(OR^1)_4$ (R^1 ：炭素数1～6のアルキル基)のテトラアルコキシシラン20～130重量部とからなる有機ケイ素化合物の部分縮合物、

(b)トリアルコキシシランを $RS_iO_{3/2}$ として計算し、テトラアルコキシシランを S_iO_2 として計算した前記(a)の部分縮合物($RS_iO_{3/2} + S_iO_2$)100重量部に対し、0.05～200重量部のシリカ微粒子、及び

(c)前記(a)の部分縮合物($RS_iO_{3/2} + S_iO_2$)100重量部に対し、0.02～1.5重量部のチタニア微粒子

を含有する透明膜にて表面を被覆した透明被覆形成体製造、

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラスチック製品、セラミック製品、ガラス製品等に耐摩耗性、耐候性、耐熱水性等を付与する目的で、製品の表面に塗布される被覆用組成物に関する。

〔従来の技術〕

各種の被覆用組成物の中であって、上記の目的で使用されるものとしては、有機アルコキシシラン系の被覆用組成物が知られている。例えば、特開昭48-26822号公報及び特開昭51-33128号公報には、アルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの部分縮合物を主成分とする被覆用組成物が記載されている。また、特開昭51-2736号、同53-130732号、同55-94971号、同56-68377号、同62-79274号等の各公報には、有機アルコキシシランの部分縮合物にコロイダルシリカを配合した被覆用組成物が記載されている。さらにまた、特開昭55-106261号、同62-57470号等の各公報には、シラノール又は

アルコキシシランの部分縮合物にコロイダルシリカとコロイダルチタニアを配合した組成物が記載されている。

しかし、これら従来の被覆用組成物から得られる被膜は、耐擦傷性、耐熱水性、耐光性等の面で必ずしも満足できず、また、組成物のポットライフが短い等の問題点があった。

ところで、床材、壁材、室内装飾材等として食用される天然大理石は、生地そのままであると耐候性に乏しく、汚染物質の付着によっても容易に変質し、光沢、色調等が劣化する。このため、従来は天然大理石の表面にワックスを塗布するとか、あるいはアクリル樹脂又はフッ素樹脂等による保護被膜を形成させるのが通例である。しかし、これらの保護被膜は耐擦傷性、耐候性の点が不充分であるばかりでなく、天然大理石から剥離しやすい欠点があった。尚、上記した従来の有機アルコキシシラン系被覆用組成物を天然大理石に塗布した場合は、被膜の密着性が貧弱であるので、天然大理石の保

護には適性を欠くものである。

ここに於いて、本発明者等は特定なトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランの部分縮合物にシリカ微粒子を配合することで、従来の有機アルコキシシラン系被覆用組成物の欠点が解消されることを見出した。そしてまた、シリカ微粒子に加えて少量のチタニア微粒子を添加することで、当該組成物から得られる被膜の耐酸性を一段と向上させることができ、このものは特に天然大理石の表面保護被膜として好適であることを見出した。

〔発明の構成〕

本発明の被覆用組成物は、必要成分として、
(a)一般式： $RSi(OEt)_3$ (R ：炭素数1～6の炭化水素基、 R^1 ：炭素数1～6のアルキル基)で示されるトリアルコキシシラン100重量部と、一般式： $Si(OEt)_4$ (R^2 ：炭素数1～6のアルキル基)で示されるテトラアルコキシシラン20～130重量部とからなる有機ケイ素化合物の部分縮合物、及び

(b)前記トリアルコキシシランを $RSiO_{3/2}$ として計算し、テトラアルコキシシランを SiO_2 として計算した場合に於いて、前記(a)の部分縮合物($RSiO_{3/2} + SiO_2$)100重量部に対し、0.05～200重量部のシリカ微粒子を含有することを特徴とする。

上記トリアルコキシシラン $RSi(OEt)_3$ に於いて、 R はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ビニル基、フェニル基等で例示される炭素数1～6の炭化水素基のいずれでもよく、また R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等で例示される炭素数1～6のアルキル基のいずれでもよい。従って、本発明のトリアルコキシシランは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が含まれる。本発明では上記の各トリアルコキシシランを2種以上混合して使用しても差し支えない。

テトラアルコキシシラン $\text{Si}(\text{OR})_4$ における R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等で例示される炭素数1～6の直鎖又は分岐アルキル基のいずれでもよい。従って、直鎖アルキル基を有するテトラアルコキシシランを例示すれば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラヘキシルオキシシラン等を挙げることができる。そして、これらテトラアルコキシシランは2種以上混合して使用することもできる。

本発明の被覆用組成物に使用される有機ケイ素化合物の部分縮合物は、上記したトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランを後述す

る割合で混合し、この混合物を加水分解する方法により、あるいはまたトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランを別々に加水分解し、しかる後それぞれの加水分解生成物を混合する方法によりで調整することができる。しかし、予めテトラアルコキシシランを加水分解することで、平均分子量が好ましくは300～700程度の部分縮合物を調整し、この部分縮合物又はこれに相当する市販品を、所定の割合でトリアルコキシシランと混合し、これを加水分解することが好ましい。

いずれの方法を採用する場合でも、トリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの混合割合は、前者100重量部当り後者20～130重量部、好ましくは35～70重量部であることを可とする。後者が20重量部未満では被膜の耐擦傷性、耐熱水性が低下し、130重量部を越えると、被膜にクラックが入り易く、また被覆用組成物自体の安定性が劣化するからである。加水分解は適当な有機溶媒中で、水及び加水分解触媒の存

在下に、約10～90℃、好ましくは約20～80℃の温度範囲で行われる。この場合の有機溶媒には、アルコール類、エーテル類、エステル類、グリコール類が使用でき、加水分解触媒としては各種の無機酸又は有機酸が使用可能である。

本発明の被覆用組成物の第2の必須成分はシリカ微粒子である。このシリカ微粒子には四塩化ケイ素等を加熱分解して得たシリカ粉末が使用できるほか、シリカ微粒子が分散媒に分散したシリカゾルを使用することができ、本発明ではシリカゾルの使用が好ましい。シリカゾルはヒドロゾルでもオルガノゾルでも差し支えなく、これらはそのまま組成物に配合することができる。シリカ微粒子の平均粒径は約5～150 μm であることが好ましく、特に透明な被膜を得たい場合には約30 μm 以下の平均粒径を有するシリカ微粒子を使用することが推奨される。

シリカ微粒子の配合割合は、本発明の有機ケイ素化合物の部分縮合物、すなわち、上記した成分を調整する際に使用したトリアルコキシシ

ランを $\text{R Si}(\text{O})_{3/2}$ として計算し、同じくテトラアルコキシシランを $\text{Si}(\text{O})_2$ として計算して(a)成分の量を $(\text{R Si}(\text{O})_{3/2} + \text{Si}(\text{O})_2)$ で算出した場合に於いて、その100重量部当り0.05～200重量部、好ましくは2～50重量部の範囲にある。0.05重量部未満では基材への密着性が良好な被膜を得ることができず、200重量部を越えると組成物の安定性が低下し、ゲル化又は凝集し易くなる。

特に、本発明の組成物を天然大理石被覆用に用いる場合は、被覆用組成物中のシリカ微粒子の含有量が多くなると被膜が白化してしまうこともあるので、この場合にはシリカ微粒子の配合量を上記の算出基準で20重量部以下とするのが望ましい。

本発明の被覆用組成物は上記した必須2成分に加えて、チタニア微粒子を配合することにより、その組成物から得られる被膜を耐水性質に高めることができ、より有効に保護することができる。チタニア微粒子の平均粒径は5～50 μm の

であることが好ましい。特に透明な被膜を得たい場合には平均粒径が約30 μ m以下であることが好ましい。本発明のチタニア微粒子としては、四塩化チタン等を加熱分解して得られるチタニア微粉末を使用できるが、チタン塩の加水分解物を酸で分解する方法やその他の公知の方法で得られるチタニアゾルを用いることが好ましい。特に、本出願人が先に出願した特願昭62-252953号出願の明細書に記載した方法で得られるチタニアゾルは、透明性に優れ、pH2~11の範囲で安定であり、有機溶媒との混和性も良好であるので、本発明のチタニア微粒子供給源として好適である。ちなみに、従来のチタニアゾルは一般にアルカリ性領域では不安定であるので、これを被覆用組成物のチタニア源に使用する場合は、組成物を酸性に保持しなければならないが、天然大理石は酸に侵されるので、このような組成物は天然大理石被覆用には使用できない。

チタニア微粒子の配合割合は、シリカ微粒子の場合と同様、(a)成分の量を $(R\ Si\ O_2)_x +$

は、10~30wt%程度である。また、本発明の被覆用組成物には、その使用目的に応じてタレ止め剤、湿潤剤、硬化剤、レベリング剤等の塗料一般に使用される適当量の添加剤が配合可能である。基材への塗工は、スプレー、ロールコーター、ハケ塗り等任意の手段で行うことができ、塗工後は自然乾燥するか、あるいは約400℃以下の温度で加熱乾燥することで、基材表面に目的の被膜を形成させることができる。被膜の厚さは約1~5 μ mであれば、その被膜に所期の性能を発揮させることが可能である。

【発明の効果】

本発明の被覆用組成物は、従来の類似品と比較して長期間安定であるばかりでなく、基材との密着性、被膜の耐摩耗性、耐熱水性、耐光性、耐酸性等の各点に優れ、特に天然大理石の保護膜としては、大理石との密着性及び酸性物質による汚染に耐する耐久性で優れた効果を発揮する。

【実施例】

$(Si\ O_2)_y$ で算出した場合に於いて、その100重量部当り0.02~15重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲にある。0.02重量部未満ではチタニアを添加した効果が現れせず、15重量部を超えると、組成物がゲル化又は凝集するなど安定性が低下し、塗膜の透明性も低下する。天然大理石被覆用に組成物を使用する場合は、シリカ微粒子と同様、チタニア微粒子の含有量が多くなると、塗膜が白化する不都合が生ずるので、天然大理石を対象とする被覆用組成物にあっては、チタニア微粒子の配合量を上記の算出基準で1.5重量部以下とするのがよい。

本発明の被覆用組成物の分散媒は、一般に本発明のアルコキシシラン化合物を部分縮合物に加水分解するに際して使用された有機溶媒である。従って、この分散媒には少量の水の共存が許される。被覆用組成物中の(a)成分の量は、形成させようとする被膜の厚さや組成物の塗工方法を勘案して任意に選ぶことができるが、標準的には、本発明の被覆用組成物の固形分濃度

実施例1

モノメチルトリメトキシシラン100gと、テトラメトキシシランの部分縮合物(平均分子量470、三酸化シリカの「メチルシリケート51」)37gと、イソプロピルアルコール130gを混合し、充分攪拌した。これに0.4wt%の酢酸水溶液151gを添加し、50℃で60分間加熱した。こうして得た部分縮合物を25℃まで冷却した後、平均粒径12 μ mのシリカ粒子がイソプロピルアルコールに分散した SiO_2 濃度30wt%のシリカゾル(無酸化二酸化シリカの「FOSCAL」)を21g添加して被覆用組成物(A)を調製した。

実施例2~4

組成物(A)の調製において、シリカゾルの配合量及びシリカ粒子の平均粒径を変化させた以外は、実施例1と同様にして表1に示す被覆用組成物(B),(C),(D)を調製した。

実施例5

平均粒径30 μ mの TiO_2 粒子がイソプロピルアルコールに分散した TiO_2 濃度10wt%のチタニアゾル

ル0.6gを、実施例1の被覆用組成物(A)に添加して被覆用組成物(E)を調製した。

尚、上記のチタニアゾルは次の方法で調製した。

TiO_2 として0.4wt%の硫酸チタン水溶液に、15%アンモニア水をpH8.5になるまで徐々に添加して得られた白色スラリーを濾過、洗浄し、固形分濃度9wt%のチタニア水和物ゲルのケーキを得た。このケーキを TiO_2 濃度が2.0wt%になるように純水に分散させ、しかる後、 $H_2O_2/TiO_2 = 4$ (wt/vt)になるように過酸化水素水を混合し、80℃で5時間加熱してチタン酸水溶液を得た。

次いで、このチタン酸水溶液に平均粒径7 μ m、 SiO_2 濃度15wt%のシリカゾルを、 $TiO_2/SiO_2 = 9$ (wt/vt)になるように添加した。さらに純水を加えて固形分濃度1.0wt%にした後、95℃で624時間加熱することにより、平均粒径24 μ mのチタニア粒子の水分散ゾルを得た。このゾルにニチルシリケートを $SiO_2/TiO_2 = 0.3$ (wt/vt)になるように混合し、約70℃に加熱した後、イソプロ

ピルアルコールを加え、蒸留によって水を留出し、イソプロピルアルコール分散ゾルを調製した。

実施例5～8

上記した組成物(E)の調製例に於いて、チタニアゾルの配合量、チタニアの平均粒径及びシリカゾルの配合量を変えた以外は、上と同様にして表-1に示す被覆用組成物(F),(G),(H)を調製した。

但し、組成物(F)に用いた平均粒径5 μ mのチタニアゾルは、実施例5に示すチタニアゾル調製例に於いて、チタン酸水溶液とシリカゾルの混合液の固形分濃度を10wt%に変更し、当該混合液の加熱温度を130℃に、加熱時間を11時間に変更して調製したものである。

実施例9

実施例5で使用したイソプロピルアルコール分散チタニアゾルに代えて、水分散チタニアゾルを用いた以外は実施例5と同様にして、表-1に示す被覆用組成物(I)を調製した。

た。

実施例16～17

平均粒径45 μ mのシリカゾル(SiO_2 濃度30wt%)を用いて実施例5と同様な方法で被覆用組成物(P),(Q)を得た。

比較例1～2

モノメチルトリメトキシシランとテトラメトキシシランの混合割合を変えて実施例5と同様な方法で被覆用組成物(R),(S)を調製した。

被覆性能試験

上記の各実施例及び比較例で調製した被覆用組成物(A)～(S)を、それぞれ天然大理石又はガラスの表面にパーコーターNo.3で塗布後、120℃で乾燥して、膜厚2 μ mの被膜を形成させた。なお、天然大理石は、その表面を研摩紙で研摩後、塗布した。これらの各被膜形成試験片について、次のような試験を実施した。

- (1)接着性:セロテープを貼り付けた後、これを剥がし、被膜の剥離状況を目視観察。
- (2)耐熱水性:沸騰水中に1時間浸漬後引き上げ、

実施例10～11

モノメチルトリメトキシシランとテトラメトキシシランとの混合割合を変えて実施例5と同様な方法で表-1に示す被覆用組成物(J),(K)を調製した。

実施例12

テトラメトキシシランの部分縮合物を平均分子量682の「メチルシリケート53」(三菱化成製)に代えた以外は実施例5と同様にして被覆用組成物(L)を調製した。

実施例13

トリアルコキシシランをモノメチルトリメトキシシランに代えた以外は実施例5と同様にして被覆用組成物(M)を調製した。

実施例14

有機溶媒をエタノールに代えた以外は実施例5と同様な方法で被覆用組成物(N)を調製した。

実施例15

シリカゾルの使用量を変化させた以外は実施例5と同様な方法で被覆用組成物(O)を調製し

- セロテープを貼り付けた後、これを
剥がし、樹脂の剥離状況を目視観察。
(3)耐摩損性:500gの荷重をかけたスチールウー
ル#2000にて100回摩擦し、磨の荷重
を目視観察。
(4)冷熱サイクル:-30℃と80℃の温度の間を20
回サイクルさせた後、セロテープを
貼り付け、これを剥がして樹脂の外
観を目視観察。
(5)耐汚染性:10%クエン酸水溶液、緑茶、紅茶
(0.3gの緑茶、紅茶を熱水30ccに5分
浸したもの)及びタバスコを被膜上
滴下し、室温で24時間放置した後、
水洗して外観を目視観察。

試験結果を表-2に示す。

(以下空白)

表-2

| 試料 組成物 | (a)/(b) (wt/wt) | シリカ/ル 平均粒径 | チタニア 平均粒径 | 組成比 | | 固形分 % vs | pH |
|-----------|--------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|----------------|-----|
| | | | | SiO ₂ | TiO ₂ | | |
| A | 100/37 | 12 ^μ | — ^μ | 9.24 | — | 17.0 | 4.1 |
| B | 100/37 | 30 | — | 9.24 | — | 17.0 | 3.8 |
| C | 100/37 | 30 | — | 22.0 | — | 17.8 | 3.6 |
| D | 100/37 | 80 | — | 0.13 | — | 16.3 | 3.7 |
| E | 100/37 | 12 | 24 | 9.24 | 0.09 | 17.0 | 4.0 |
| F | 100/37 | 12 | 5 | 9.24 | 0.09 | 17.0 | 3.8 |
| G | 100/37 | 17 | 24 | 9.24 | 1.17 | 16.6 | 3.6 |
| H | 100/37 | 12 | 24 | 0.07 | 0.09 | 16.3 | 4.0 |
| I | 100/37 | 17 | 24 | 9.24 | 0.09 | 17.0 | 3.8 |
| J | 100/20 | 12 | 24 | 10.50 | 0.10 | 15.0 | 3.9 |
| K | 100/130 | 17 | 24 | 5.45 | 0.05 | 27.7 | 3.8 |
| L | 100/37 | 17 | 24 | 9.14 | 0.09 | 17.1 | 3.8 |
| M | 100/37 | 12 | 24 | 11.15 | 0.11 | 14.3 | 3.7 |
| N | 100/100 | 12 | 24 | 7.11 | 0.07 | 6.9 | 4.1 |
| O | 100/37 | 12 | 24 | 50.61 | 0.09 | 19.3 | 3.4 |
| P | 100/37 | 45 | 24 | 18.2 | 0.09 | 23.2 | 3.6 |
| Q | 100/37 | 45 | 24 | 88.0 | 6.90 | 20.0 | 3.8 |
| R | 100/5 | 12 | 24 | 12.15 | 0.12 | 14.3 | 3.9 |
| S | 100/200 | 12 | 24 | 4.16 | 0.04 | 26.2 | 3.7 |

- (a) テトラアセテート(40%)
(b) SiO₂, TiO₂の重量比は、アセテート部分割合
(R-SiO₂2+SiO₂)+SiO₂+TiO₂の重量比
(c) 固形分濃度は(R-SiO₂2+SiO₂)+SiO₂+TiO₂の重量比

表 2

| 被覆 組成物 | 被覆基料 | 被覆 後状態 | 接着性 | 耐薬液性 | 耐酸碱性 | 耐熱 サイクル | 耐汚染性 カビ・酸・油・茶・紅茶・カビ(カ) |
|-----------|------|-------------|-----|------|------|------------|---------------------------|
| A | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| B | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| C | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| D | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| E | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| F | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| G | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| H | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| I | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| J | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| K | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| L | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| M | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| N | 大理石 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| O | ガラス | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| P | ガラス | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Q | ガラス | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| O | 大理石 | 白化 | × | × | × | × | ○ |
| Q | 大理石 | 白化 | △ | × | △ | × | ○ |
| R | 大理石 | ○ | × | × | × | × | ○ |
| S | 大理石 | 部分的 クラック | × | × | △ | × | ○ |

○：良好

△：一部割離又は侵食がみられる。

×：割離、又は侵食著しい。